

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

H404 H405 H441 H442 H443 H444 H600 H608 H609 H641 H642 H643 H7 H720
H724 H725 J5 J521 J522 J523 J592 J599 L143 L199 L9 L910 L999 M1 M121
M122 M123 M124 M125 M126 M129 M132 M133 M135 M139 M210 M211 M212
M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232
M233 M240 M280 M281 M282 M283 M311 M313 M315 M321 M332 M344 M411
M413 M424 M510 M522 M531 M533 M540 M740 M781 M904 M905 Q454 R032
R034 R036 R043 0075-30301-K 0075-30301-U

Specific Compound Numbers: RA8DSD-K; RA8DSD-U

Generic Compound Numbers: 0075-30303-K; 0075-30303-U; 0075-30302-K;
0075-30302-U; 0075-30301-K; 0075-30301-U

Key Word Indexing Terms:

01 604902-0-0-0-CL, USE 0075-30303-CL, USE 0075-30302-CL, USE
0075-30301-CL, USE

15/9/2

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014856730 **Image available**

WPI Acc No: 2002-677436/200273

XRAM Acc No: C02-191404

XRPX Acc No: N02-535512

Manufacture of optical semiconductor electrode for opto-electric
transducer used for solar cell and photo-sensor, involves spraying
aerosol comprising mixture of semiconductor microparticle and carrier
gas on substrate

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2002184477	A	20020628	JP 2000380368	A	20001214	200273 B

Priority Applications (No Type Date): JP 2000380368 A 20001214

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2002184477	A	12	H01M-014/00	

NOVELTY - An aerosol comprising mixture of semiconductor
microparticle (12) and carrier gas, is sprayed on a support substrate
(17) surface. The semiconductor microparticles are consequently
deposited on the substrate.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are included for the
following:

- (1) optical semiconductor electrode; and
- (2) opto-electric transducer comprising the semiconductor
electrode.

USE - For opto-electric transducer (claimed) used for solar cell
and photo-sensor.

ADVANTAGE - The optical semiconductor electrode is manufactured
easily, economically and efficiently in a short time at normal
temperature, with reduced impurities in the semiconductor layer. The
electrode has stable photoelectric conversion characteristics.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the model of the film
forming apparatus.

Semiconductor microparticle (12)

Support substrate (17)

pp; 12 DwgNo 2/2

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - INORGANIC CHEMISTRY - Preferred Materials: The
semiconductor microparticle is a metallic oxide microparticle of
titanium oxide, zinc oxide, tin oxide, niobium oxide, tungsten oxide,
vanadium oxide and/or ruthenium oxide.

Preferred Method: The deposited semiconductor microparticle surface is made to absorb a sensitive dye.

Title Terms: MANUFACTURE; OPTICAL; SEMICONDUCTOR; ELECTRODE; OPTO; ELECTRIC; TRANSDUCER; SOLAR; CELL; PHOTO; SENSE; SPRAY; AEROSOL; COMPRISE; MIXTURE; SEMICONDUCTOR; MICROPARTICLES; CARRY; GAS; SUBSTRATE

Derwent Class: L03; S03; U11; U12; U13; V06; X15

International Patent Class (Main): H01M-014/00

International Patent Class (Additional): H01L-031/04

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L03-D04D; L03-E05B; L04-C11C; L04-E05D

Manual Codes (EPI/S-X): S03-A09; U11-C01D; U12-A02A; U12-E02; U13-D04A; V06-E09; X15-A04

15/9/3

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv..

014808935 **Image available**

WPI Acc No: 2002-629641/200268

XRAM Acc No: C02-177814

XRPX Acc No: N02-497728

Photoelectric conversion device for photoelectric cell, comprises semiconductor fine particle sensitized by dye having proton dissociative imide group

Patent Assignee: FUJI PHOTO FILM CO LTD (FUJF)

Inventor: WATANABE T

Number of Countries: 027 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 1213776	A2	20020612	EP 2001129122	A	20011207	200268 B
JP 2002176188	A	20020621	JP 2000375146	A	20001208	200268

Priority Applications (No Type Date): JP 2000375146 A 20001208

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 1213776	A2	E	35	H01L-051/30	

Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT

LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR

JP 2002176188 A 26 H01L-031/04

Abstract (Basic): EP 1213776 A2

NOVELTY - A photoelectric conversion device comprises a semiconductor fine particle (21) sensitized by a dye having a proton dissociative imide group.

DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for:

(1) a photoelectric cell comprising the photoelectric conversion device; and

(2) a metal complex dye of formula (I).

$M(La)m_1(Lb)m_2(X)m_3.Cl$ (I)

M=metal atom;

La=bidentate or tridentate ligand of formula (II);

Lb=bidentate or tridentate ligand of formula (III);

X=monodentate or bidentate ligand;

$m_1=1-3$;

$m_2=0-2$;

$m_3=0-4$;

Cl=counter ion optionally contained to neutralize charge of the metal complex dye;

Z1-Z3=dissociative group of -V1-NHV2-R;

V1 and V2=-CO-, -SO-, -SO2- or -PO2-;

R=H, aliphatic hydrocarbon group, aromatic hydrocarbon group, heterocyclic group, amino group or alkoxy group;

R1-R3=a substituent;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-184477

(P2002-184477A)

(43) 公開日 平成14年6月28日 (2002.6.28)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

フィート* (参考)

H 0 1 M 14/00

H 0 1 M 14/00

P 5 F 0 5 1

H 0 1 L 31/04

H 0 1 L 31/04

Z 5 H 0 3 2

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-380368(P2000-380368)

(22) 出願日 平成12年12月14日 (2000. 12. 14)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 小野 好之

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 石井 徹

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

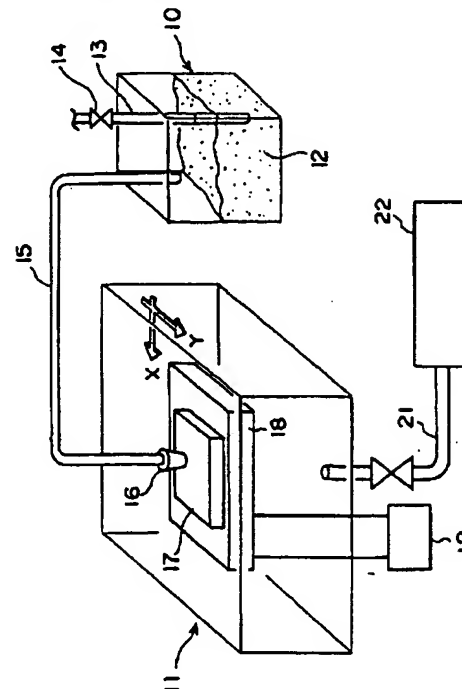
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光半導体電極、その製造方法、及びそれを用いた光電変換素子

(57) 【要約】

【課題】 半導体層の不純物が極めて少なく、光電変換特性が安定な光半導体電極、光電変換素子、及びそのような光半導体電極を短時間で簡便に効率よく、しかも常温で製造できる製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 半導体微粒子と搬送ガスとが混合されたエアロゾルを支持基板上に吹き付け、前記半導体微粒子を前記支持基板上に堆積させる堆積工程を有する光半導体電極の製造方法である。また、この製造方法によって製造された光半導体電極である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体微粒子と搬送ガスとが混合されたエアロゾルを支持基板表面に吹き付け、前記半導体微粒子を前記支持基板表面に堆積させる堆積工程を有することを特徴とする光半導体電極の製造方法。

【請求項2】 前記半導体微粒子が金属酸化物微粒子であることを特徴とする請求項1に記載の光半導体電極の製造方法。

【請求項3】 前記金属酸化物微粒子が、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ニオブ、酸化タングステン、酸化バナジウム、及び酸化ルテニウムから選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする請求項2に記載の光半導体電極の製造方法。

【請求項4】 さらに、前記堆積工程の後に、堆積した前記半導体微粒子表面に増感色素を吸着させる吸着工程を有することを特徴とする請求項1ないし請求項3のいずれか1項に記載の光半導体電極の製造方法。

【請求項5】 請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の光半導体電極の製造方法により製造された光半導体電極。

【請求項6】 請求項1ないし請求項4のいずれか1項に記載の光半導体電極の製造方法により製造された多孔質膜を含む光半導体電極。

【請求項7】 請求項5または請求項6に記載の光半導体電極を用いた光電変換素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は太陽電池、光センサー等に用いられる光電変換素子、光半導体電極、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、太陽電池は材料の特性上、高い変換効率が得られる等の利点から材料としてシリコンが用いられ実用化されている。しかし、シリコンは現在集積回路などの基板等にも使用され材料としての絶対量が不足する傾向にある。近年、この問題を解決し得る太陽電池の開発が進められ、シリコン太陽電池以外に色素増感型太陽電池も候補として検討されるようになった。色素増感型太陽電池は、古くから非常に低コストで製作できることが知られていたが、変換効率が低いために実用化が困難とされてきた。ところが、色素増感型太陽電池は近年研究が進められ、半導体膜を多孔質化し、その表面に光を吸収する色素を吸着させることにより、シリコンを中心とした接合型太陽電池と同程度の変換効率が得られるという報告があり、実用化を視野に入れた研究開発がなされるようになった（特開平9-237641号公報、特開平10-92477号公報）。

【0003】高性能な色素増感型太陽電池の実現には、色素の担持能力に優れ、半導体としての特性にも優れた多孔質半導体電極の開発が不可欠である。多孔質半導体

電極の半導体材料としては、典型的なn型のワイドバンドギャップの半導体である酸化チタンが一般的に用いられている。色素増感型太陽電池に適した酸化チタン多孔質電極の作製法については、多くの研究者らにより精力的に検討されており、さまざまな方法が提案されている。典型的な方法を列挙すると、チタンアルコキシドを原料としてそれを加水分解させて酸化チタン微粒子を生成・分散させて得られたコロイド溶液を基板に塗布し焼結する方法（特開平1-220380号公報）、チタン基板を陽極酸化させたのち水熱処理を施して酸化チタン膜を得る方法（特開平10-112337号公報）、チタンアルコキシドを含む溶液を加熱させた基板に吹き付けて熱分解させ酸化チタン膜を得る方法（PCPM2000予稿集P-67）などが挙げられる。なかでも酸化チタン微粒子分散コロイドを塗布し焼結する方法は、もっとも一般的に用いられている方法である。

【0004】一方、林、賀集らは、金属またはセラミックス膜を形成する手法として、金属またはセラミックスの微粒子をエアロゾル化させて基板に吹き付けることによって当該膜を形成するという手法を提案している（応用物理 54（1985）687（応用物理学会）、特開平6-128728号公報）。この手法では、予め調製した金属あるいはセラミックスの微粒子と搬送ガスとがガス/微粒子混合室内で混合してエアロゾル化され、このエアロゾルがガス/微粒子混合室から搬送管及びノズルを経由して膜形成室内に配置された基板に対して吹き付けられる。彼らはこの方法をエアロゾル式ジェットプリンティング法と呼んでいる。微粒子に直径1 μ m以下の超微粒子を用いるとガスと混合した場合、重力の影響を受けず安定に存在したエアロゾルとなり、均一な気流として扱うことができる。そして、ガス/微粒子混合室と膜形成室との間に圧力差を設けて搬送管でつなぎ、膜形成室内に基板と対向させて搬送管に接続されたノズルを配置させると、エアロゾルは高速の気流として基板表面に吹き付けられる。直径1 μ m以下の超微粒子が基板表面に衝突すると運動エネルギーが非常に小さな領域で放出されるため、その領域だけ局所的に加熱される効果が生じて、微粒子と基板の、さらには微粒子同士の固着がおこり膜が形成されるとされている。この手法は、簡便な装置で効率よく厚膜化が可能である、分散などの付加的な工程が不要である、溶媒や分散助剤、バインダーなどが不要である、複数種の微粒子を用いることで均一な混合膜が得られる、常温で成膜が可能であるなどの優れた点を有している。エアロゾル式ジェットプリンティング法は、エアロゾル化しやすくハンドリングが困難であるという超微粒子の本来的な欠点とされていたことを、逆に利用した巧妙な成膜手法である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】前述した色素増感型太陽電池用の酸化チタン多孔質電極の作製法はいずれも、

最低でも450℃の温度での熱処理が必要であり、基板として、必然的に耐熱性に優れたガラス基板等を使用せざるを得なかった。また、酸化チタンだけでなく、分散媒としての有機溶剤や分散安定剤など最終的な膜にはあってはならない付加的な材料を含んだ系で膜が形成されるため、これらの付加的な材料由来の不純物が取り込まれる可能性が潜在的に存在しており、半導体物性への悪影響が懸念されていた。これらの不純物の残像を防止する上でも、十分な温度、すなわち250℃以上の温度で十分な時間加熱する必要があるだけでなく、加熱時の雰囲気についても注意を払う必要があった。

【0006】最も一般的な方法である酸化チタン微粒子分散コロイドを塗布し焼結する方法では、成膜と熱処理が別工程となるため実質的なスループットが低い、あるいは、成膜後の乾燥・熱処理工程で体積収縮が起こるため厚膜化するとワレ・剥離などが起こりやすいという問題があった。また、これらの熱処理を施すことが不可避であるため、支持基板としてガラスなどの耐熱性の優れた材料を使用せざるを得ず、コスト上有利な高分子フィルムの使用が困難であった。

【0007】また、エアロゾル式ジェットプリンティング法の機能性膜形成への試みとしては、圧電アクチュエーターなどへの応用をねらった強誘電体膜の形成（信学技報US96-20）や、酸化物超伝導膜の形成（粉体および粉末冶金 37 684）などがあるが、光電気化学特性についての報告はなく、光電変換素子への応用可能性については不明であった。また、これまでの応用の試みでは、バルク体としての機能を利用しており、膜としてはより緻密なものを形成することに主眼を置いており、多孔質膜の形成については検討されていなかった。本発明は上記の問題点を解決し、以下の目的を達成することを課題とする。即ち、本発明は、半導体層の不純物が極めて少なく、光電変換特性が安定な光半導体電極、及び該光半導体電極を有する光電変換素子を提供することを目的とする。本発明はまた、そのような光半導体電極を短時間で簡便に効率よく、しかも常温で製造できる製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するため鋭意検討を重ねた結果、半導体微粒子と不活性ガス等の搬送ガスとが混合されたエアロゾルを支持基板表面に吹き付けることにより光電変換特性の安定な光半導体電極を簡便に効率よく作製できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、エアロゾル式ジェットプリンティング法が超微粒子を用いてそれを直接堆積させる方法であり、本来的に緻密な膜だけでなく多孔質膜の形成に好適であるとの予測にたち、半導体多孔質膜からなる光半導体電極の形成とその光電変換機能への応用の検討を進め、有用性を見出し本発明を完成するに至った。前記課題を解決するための手段は以下の

通りである。すなわち、

<1> 半導体微粒子と搬送ガスとが混合されたエアロゾルを支持基板表面に吹き付け、前記半導体微粒子を前記支持基板表面に堆積させる堆積工程を有することを特徴とする光半導体電極の製造方法である。

<2> 前記半導体微粒子は金属酸化物微粒子であることを特徴とする<1>に記載の光半導体電極の製造方法である。

<3> 前記金属酸化物微粒子が、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ニオブ、酸化タングステン、酸化バナジウム、及び酸化ルテニウムから選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とする前記<2>記載の光半導体電極の製造方法である。

<4> さらに、前記堆積工程の後に、堆積した前記半導体微粒子表面に増感色素を吸着させる吸着工程を有することを特徴とする<1>ないし<3>のいずれかに記載の光半導体電極の製造方法である。

<5> 前記<1>ないし<4>のいずれかに記載の光半導体電極の製造方法により製造されたことを特徴とする光半導体電極である。

<6> 前記<1>ないし<4>のいずれかに記載の光半導体電極の製造方法により製造された多孔質膜を含む光半導体電極である。

<7> 前記<5>ないし<6>記載の光半導体電極を用いた光電変換素子である。

【0009】

【発明の実施の形態】以下、図面を参照して、本発明の実施形態について詳細に説明する。なお、図面の説明において同一の要素には同一符号を付し、重複する説明を省略する。また、図面の寸法比率は、説明のものと必ずしも一致していない。

【0010】〔光電変換素子の構成〕本発明の光電変換素子の基本的な構成は、一対の電極間に電解質溶液層が位置し、この電解質溶液によって該一対の電極は電気的に接続されているという構成である。一対の電極のうちの少なくとも一方が、本発明による光半導体電極である。

【0011】図1は、本発明の光電変換素子の一実施形態の構成を模式的に示す断面図である。本実施形態の光電変換素子1は、光半導体電極20と対向電極30とを備えている。光半導体電極20は、ガラス基板等の透明基板（絶縁性基板）2a表面に透明導電性膜2bが形成された支持基板2と、その透明導電性膜2bが形成された表面に積層された半導体層3とからなり、対向電極30は、基板4と、その表面に形成された導電性膜5とからなる。光半導体電極20と対向電極30とは、半導体層3と導電性膜5とが対向した状態で、それらの間に位置するスペーサー粒子6によって互いに直接接触することなく配設されている。スペーサー粒子6は、光半導体電極20と対向電極30との間の空間内であって、その外周

部近傍のみに位置し、スペーサ粒子6の周囲には封止剤層8が形成されており、光半導体電極20と対向電極30の間の空間の略中央部は密閉空間をなしている。この密閉空間には、電解質溶液が満たされ電解質溶液層7が形成されている。この電解質溶液層7によって、光半導体電極20と対向電極30とが電気的に接続されている。また、透明導電性膜2b及び導電性膜5にはそれぞれ導線9、9'が接続されている。

【0012】以上の構成の光電変換素子1において、光は透明基板2a側から照射される。光電変換素子1に光が照射されると、光は支持基板2を透過し半導体層3に到達し、半導体層3で光電変換される。つまり、照射された光は半導体層3で電子に変換され、変換された電子は、透明導電性膜2b及び導電性膜5に接続された導線9、9'を介して電流として取り出すことができる。

【0013】本実施形態の光電変換素子1において、透明基板2aの材料としては、セラミックス、ガラス、プラスチック等の任意の透明材料を利用することができる。また、透明基板2a上に形成される透明導電性膜2bの材料としては、金属酸化物から構成される公知の透明導電性材料を使用することができる。例えば、 ZnO （酸化亜鉛）、 SnO_2 （酸化スズ）、 In_2O_3 （酸化インジウム）、 $SnO_2-In_2O_3$ （酸化スズと酸化インジウムの固溶体、略称ITO）などが好適なものとして挙げられる。透明導電性膜2bの材料は抵抗の制御を行うための不純物を含んでもよい。透明導電性膜2bの膜厚は、十分な導電性が確保できれば特に制限はないが、一般的に50nm～5μm程度で用いられる。これらの中でも特に、透明基板2aとしてはガラスや樹脂製のものを使用することが好ましく、透明導電性膜2bに使用する金属酸化物は可視光の透過性が高いものが好ましい。

【0014】透明基板2aと透明導電性膜2bとで構成される支持基板2の抵抗は低い程好ましい。好ましい表面抵抗値は100Ω/㎠以下であり、さらに好ましくは50Ω/㎠以下である。また、支持基板2は実質的に透明であることが好ましい。実質的に透明であるとは、光の透過率が10%以上であることを意味し、50%以上であることが好ましく、75%以上であることが特に好ましい。

【0015】半導体層3の材料としては、Si、GeなどのIV族の半導体や、金属酸化物、金属硫化物、金属セレン化物等の金属カルコゲナイド、ペロブスカイト類、等を使用することができる。金属酸化物としては好ましくはチタン、スズ、亜鉛、タングステン、ジルコニウム、ハフニウム、ストロンチウム、インジウム、セリウム、イットリウム、ランタン、ルテニウム、バナジウム、ニオブ、またはタンタル等の酸化物、金属カルコゲナイドとしては、硫化カドミウム、セレン化カドミウム、等が挙げられる。ペロブスカイト類としては、好ま

しくはチタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸バリウム等が挙げられる。これらの中でも、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化スズ、酸化ニオブ、酸化タングステン、酸化バナジウム、酸化ルテニウム及びチタン酸ストロンチウム等から選ばれる少なくとも1種を含有するものが好ましい材料として挙げられる。中でも、金属酸化物類は、化学的に安定であり、耐久性に優れる、安全性が高いという点で好ましい。特に酸化チタンはn型の酸化物半導体であり、化学的、電気化学的に安定で好ましい。またキャリア濃度等の制御を行うため不純物をドーピングして用いることもできる。

【0016】また、半導体層3の好ましい形態として、多孔質化された半導体層を用いることができる。半導体と電解質溶液との間での光電気化学反応を利用した光電変換素子においては、半導体と電解質溶液界面での酸化還元反応を効果的に行わせることが重要である。この酸化還元反応の反応部位は、半導体層を多孔質化することにより増大させることができる。このことにより、半導体層を多孔質化すると、例えば、太陽電池においては変換効率の向上を図ることができ、光センサーにおいては感度の向上を図ることができる。また、このような多孔質構造により光が入射する際に生じる光の散乱の効果についても増大され、これによって非多孔質構造のように平坦な場合に比べて、その光の利用効率も向上する。

【0017】半導体層3として、多孔質化された半導体層を用いる場合においては、可視光を吸収せず、可視光に対して実質的に透明な半導体材料と、その表面に、使用する波長域の光を吸収する増感色素を担持させた半導体層を用いることも有効な利用形態として挙げられる。同様に、前述の金属酸化物半導体として酸化チタンを用いる場合、半導体層3の材料として、酸化チタンの多孔質膜の上に増感色素を担持させたものを用いることが特に有効な形態として挙げられる。この増感色素を担持させた半導体層については後述する。

【0018】電解質溶液層7に用いる電解質としては、電気化学の分野で公知の任意のものが利用可能であるが、再生型の光電池として動作し得るという点で、安定な酸化還元体を用いることが好ましい。また、高い導電性が得られること、半導体細孔に浸透し易いこと、等の利点で、該電解質あるいは酸化還元体は、適当な溶剤中に溶解させた状態で用いることが好ましい。

【0019】酸化還元体としては、ヨウ素と、LiI、NaI、KI、CsI、 CaI_2 などの金属ヨウ化物、4級イミダゾリウム化合物のヨウ素塩、4級ピリジニウム化合物のヨウ化物塩、あるいはテトラアルキルアンモニウム化合物のヨウ化物塩；臭素と、LiBr、NaBr、KBr、CsBr、 $CaBr_2$ などの金属臭化物、4級イミダゾリウム化合物の臭化物塩、4級ピリジニウム化合物の臭化物塩、テトラアルキルアンモニウム化合物の臭化物塩；フェロシアン酸塩とフェリシアン酸塩；

フェロセンとフェロシニウムイオン塩；アルキルチオールとアルキルジスルフィド；ヒドロキノンとキノン；等を用いることができる。これらの中でも、特に、ヨウ素とヨウ化物塩の系が好ましい。好ましい電解質濃度は $0.01\text{mol/L} \sim 2\text{mol/L}$ である。特に、 $0.1\text{mol/L} \sim 1\text{mol/L}$ の範囲内が好ましい。また、光電変換素子作製時には、電解質として、酸化体及び還元体の一方のみを添加してもよいが、酸化体と還元体の両者を同時に添加してもよい。尚、電解質濃度が低すぎると、電解質溶液の導電性が不十分となり、逆に電解質濃度が高すぎると、導電性の向上がさほどでなく材料が無駄となる。

【0020】電解質溶液の溶剤としては、電気化学の分野で公知の溶剤が利用可能であるが、特にリチウムイオン電池で用いられる非水系有機溶剤が好適に流用できる。一般に、電解質溶液の粘度が低く溶質の易動度を向上させたり、または誘電率が高く塩の解離性を向上させたりして、優れたイオン伝導性を発現できるものであることが望ましい。また、光電気化学反応に対して安定である事が望ましい。このような溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート類；ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート等の非環状カーボネート類；ジオキサン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル、ポリエチレングリコールジアルキルエーテル、ポリプロピレングリコールジアルキルエーテルなどのエーテル類；アセトニトリル、グルタロジニトリル、メトキシアセトニトリル、プロピオニトリル、ベンゾニトリルなどのニトリル類；ジメチルスルフォキシド、スルフォランなどのスルフォキシド類；γ-ブチrolakton等のエステル類；ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド類；3-メチル-2-オキサゾリジノンなどの複素環類；などを用いることができる。これらの溶剤は単独で用いることもできるが、適当な複数の溶剤を混合して用いることが好ましい。好ましい組み合わせとしては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルスルフォキシド、スルフォラン等の高粘度、高誘電率溶剤と、アセトニトリル、エチレングリコールジメトキシエーテル、2-メチルテトラヒドロフラン、ジエチルカーボネート等の低粘度、高誘電率溶剤と、の組み合わせが挙げられる。

【0021】上記電解質溶液にはさらに、イオン伝導性等を向上させる為の塩、液の扱い易さを向上させるための粘度調整剤、液を凝固体化させる為のゲル化剤、半導体細孔への浸透性を改善させる為の濡れ性改善剤、等を添加する事もできる。尚、ゲルとは、コロイド粒子または高分子溶質が相互作用のために独立した運動性を失っ

て、集合して構造を持ち固化した状態をいう。高分子ゲル化剤も低分子ゲル化剤も利用可能であるが、J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Soc., Vol. 46, p. 779, 1943; J. Am. Chem. Soc., Vol. 111, p. 5542, 1989; J. Chem. Soc., Chem. Commun., p. 390, 1993; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., Vol. 35, p. 1949, 1996; Chem. Lett., p. 885, 1996; J. Chem. Soc., Chem. Commun., p. 545, 1997等に記載のジベンジリデン-D-ソルビドール、コレステロール誘導体、アミノ酸誘導体、trans-(1R, 2R)-1, 2-シクロヘキサンジアミンのアルキルアミド誘導体、アルキル尿素誘導体、N-オクチル-D-グルコンアミドベンゾエート、双頭型アミノ酸誘導体などの低分子ゲル化剤が好ましい。これらの低分子ゲル化剤を添加した溶液は高温では流動性を有し、低温でゲル化するため、用いるゲル化剤の種類、溶剤の種類、濃度を適当に選定する事によりゲル化温度を制御し、光電変換素子作製時には加熱流動状態での液としての注液特性が確保でき、且つ光電変換素子使用時にはゲル化固体としての電解液の漏洩の問題が解消される。

【0022】電解質溶液は、半導体層3と対向電極30の間に適当なギャップを設け、その中に注入される。ギャップを形成する手法としては、本実施形態において示すスペーサー粒子を用いる手法の他、液晶ディスプレイの分野でよく用いられているシリカ等の絶縁性無機粉体を粗に塗したり、電極形状の開口部を切ったテフロン（登録商標）シート等の絶縁性樹脂フィルムをスペーサーとして介在させる方法や、リチウムイオン電池の分野でセパレーターと称して良く用いられているサブミクロンオーダーの貫通微孔を多数有するポリプロピレン、ポリエチレン等の絶縁性樹脂フィルムを用いる手法、等が利用できる。

【0023】本発明における対向電極30の導電性膜5としては、白金、金、銀、アルミニウムなどの金属膜やカーボン膜、酸化スズ、酸化インジウムと酸化インジウムの固溶体などの透明導電性酸化物膜などの公知の材料が使用できる。また、導電性膜5を形成する支持体4としては、ガラス、セラミックス、プラスチック、金属板等を用いることができる。

【0024】以上の光電変換素子の光半導体電極は、半導体微粒子と搬送ガスとが混合されたエアロゾルを支持基板上に吹き付け、半導体微粒子を支持基板上に堆積することによって製造される。その具体的な製造方法を以下に示す。

【0025】[光半導体電極の製造方法]図2に、半導体層3を形成するための成膜装置の模式図を示す。この成膜装置は、混合室10と成膜室11を備えている。混合

室10には、半導体層3の原材料となる原料微粒子（半導体微粒子）12が収容されており、この原料微粒子12内には、外部に位置する不図示のキャリアガスボンベからのキャリアガス（搬送ガス）を混合室10内に導く導入管13の一端が埋入している。混合室10の外部であって、導入管13の途中にはキャリアガス導入バルブ14が設けられており、このキャリアガス導入バルブ14が開状態か閉状態かによってキャリアガスを混合室10内へ導入するか否かを切り換えることができる。混合室10は搬送管15を介して成膜室11と接続されている。搬送管15の成膜室11内に位置する端部にはスリット状、もしくはピンホール状のノズル16が設けられており、このノズル16の噴射口に対向する位置には支持基板17が位置している。支持基板17は、ノズル16の先端と数mm離間した状態で、加熱ステージを内蔵した基板ホルダ18上に配置されている。基板ホルダ18は、基板加熱用電源19に接続されており、また、不図示の駆動手段によってX方向及びY方向に任意に移動することが可能に設けられている。また、成膜室11は排気管20を介して真空ポンプ22に接続されており、真空ポンプ22を稼動させることにより成膜室11は排気される。

【0026】以上の構成の成膜装置において、真空ポンプ22を稼動させた状態で混合室10のキャリアガス導入バルブ14を開状態にすると、キャリアガスが混合室10内に勢よく吸い込まれて、原料微粒子12とキャリアガスが混合されてエアロゾル状態となる。混合室10と成膜室11の圧力差によってエアロゾルは、搬送管15を経て、ノズル16から支持基板17に向けて噴射され、支持基板17上に半導体微粒子が堆積する。支持基板17をX、Y方向に移動させることにより任意のパターンの膜を形成することができる。

【0027】混合室10に収容する原料微粒子12としては、前述の半導体層3の材料、すなわちSi、GeなどのIV族の半導体や、GaAs、GaP、CuInS₂、CuInSe₂などの化合物半導体、ZnO、TiO₂などの金属酸化物半導体などの微粒子を単独、もしくは複数種混合して用いることができる。これらの半導体微粒子は平均粒径で5nm～20μmであることが好ましく、特に10nm～1μmであることが好ましい。成膜時の基板の温度は室温から600℃の範囲で任意に設定できるが、必ずしも基板の加熱は必要なく常温でも膜の形成は可能である。目標とする結晶形や膜の強度などの特性により適宜加熱することもできる。

【0028】キャリアガスとしては、原料微粒子が酸化チタンなどの酸化物の場合は通常の大気を用いることができ、酸化されやすいもの場合は窒素、アルゴンなどの不活性ガスを適宜用いる。

【0029】以上の本発明による光半導体電極の製造方法によると、従来は必要であった後工程である熱処理の

工程を省略することができる。ただし、熱処理の工程を設けると、より好結果が得られる。熱処理としては、用いる材料により適宜条件を選択し得るが、300℃～700℃の温度で行うことが強度の点で好ましく、350℃～550℃とすることがより好ましい。熱処理時間も適宜選択し得るが、5～300分とすることが膜強度の点で好ましく、10～60分がより好ましい。また、熱処理の前に、適宜表面処理を施してもよい。表面処理としては、例えば、四塩化チタンの希薄溶液に浸漬する、チタネートカップリング剤で処理する、等の手法によって行うことができる。

【0030】また、以上の製造方法によると、原料微粒子（半導体微粒子）とキャリアガスとが混合されたエアロゾルを支持基板上に吹き付けて、原料微粒子のみを堆積させて成膜する構成であるため、積層された半導体層に不純物が混入することは極めて少ない。別言すると、原料微粒子を高純度にすればするほど形成される半導体層の純度が向上する。従って、高純度の半導体層が積層された光半導体電極を製造することができる。例えば、半導体層において不純物となる炭素の含有率は0.01%以下とすることができ。また、ゾルゲル法では成膜困難であった金属間化合物系の原料微粒子を用いて成膜することが可能となる。

【0031】以上の半導体微粒子を基板上に堆積させる工程（堆積工程）の後に、堆積した該半導体微粒子の表面に増感色素を吸着させる工程（吸着工程）を設けることができる。このように増感色素を吸着させた光半導体電極は、半導体層が高い比表面積を有する為、たとえ色素が単分子吸着であっても高い光吸収量が実現される。担持させる色素とその担持法（吸着法）は如何なるものでも構わないが、色素に関しては、その吸収波長が半導体微粒子の吸収端以上に伸びており、半導体の吸収しない波長域にて増感作用が得られるものであることが必要である。

【0032】利用し得る増感色素の例としては、増感作用をもたらすものであれば如何なるものでも使用できるが、ローダミンB、ローズベンガル、エオシン、エリスロシン等のキサンテン系色素；キノシアニン、クリプトシアニン等のシアニン系色素；フェノサフラニン、チオシン、メチレンブルー等の塩基性染料；クロロフィル、亜鉛ポリフィリン、マグネシウムポリフィリン等のポリフィリン化合物；アノ染料、フタロシアニン化合物、Ruトリスピリジル等の錯化合物；アントラキノン系色素；多環キノロン系色素；チオニン系色素；等が挙げられる。中でもRu、Os、Pt、Ni、Eu、Nd等の金属キレート錯体；ポリフィリン及びその誘導体；フタロシアニンおよびその誘導体、キナクリドン、ピロロピロール等のインジゴ系化合物、等が好適なものとして挙げられる。金属キレート錯体の具体例としては、米国特許4927721号明細書、“次世代色素増感型太陽電池

とその技術動向”（平成10年度新素材技術部会調査報告書、新化学発展協会）等に記載のRuビビリジ系錯体が挙げられる。

【0033】単一の増感色素を用いることも吸収効率を上げるには有効であるが、互いに異なる吸収波長特性をもつ増感色素を併せて用いることにより、さらに太陽光の利用効率を高めることができる。

【0034】これらの色素はその分子中に、半導体表面または後述する一般式（1）で示される化合物における結合性基と化学結合できる基を有し、半導体表面に化学吸着ができるものであることが好ましい。該基の好ましい例としては、ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基、イソシアネート基、メルカプト基、ビリジ基、スルホン酸基、磷酸基、4級アンモニウム塩基、並びに、置換または未置換のビニル基、等が挙げられる。また、化学結合としては、共有結合、配位結合、水素結合、イオン結合が挙げられるが、結合強度の点で、共有結合、配位結合が好ましい。

【0035】半導体層の表面に、増感色素を担持させる方法は、特に制限するものではなく公知の技術を使用できる。例えば、真空蒸着法などのドライプロセス、スピンコートなどの塗布法、電界析出法、電界重合法や担持させる化合物の溶液に浸す自然吸着法、半導体表面に増感色素を化学的に固定する化学吸着法などの方法を選ばることができる。担持方法に関しては、耐久性、電荷分離効率等の点で、単分子層にて化学吸着させることが好ましい。他に、色素を多層吸着させる方法や、顔料粒子を用いそれを細孔内に埋め込む方法、等も有効である。化学吸着させる場合、一般式（1）で表される連結剤を用いそれを介して色素を化学固定する方法が、高い吸着強度、吸着密度を容易に実現できるという点で、好ましい。

$A_nR_{(3-n)}Si-L-X$ … 一般式（1）

（式中、Aはハロゲン原子、置換または未置換のアルコキシ基、あるいは、置換または未置換のアリールオキシ基；Rは置換または未置換のアルキル基、あるいは、置換または未置換のアリール基；Lは炭素数1～20の2価の炭化水素基またはヘテロ原子含有炭化水素基；Xはハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、カルボキシル基、エポキシ基、イソシアネート基、メルカプト基、または、置換または未置換のビニル基を表し、nは1～3の整数を意味する）

【0036】一般式（1）で示される化合物においては、結合性基が2種（X基と A_nSi 基）あり、どちらの基が半導体に結合するかは、X基と A_nSi 基の組み合わせと、半導体種ならびにその表面構造によって異なり一概には云えないが、一般に A_nSi 基で結合する場合が多い。また、X基と A_nSi 基の組み合わせ、ならびに吸着時の処理条件によっては、両基共に半導体に化学吸着してしまい、もはや色素を連結できなくなる場合

があるので注意を要する。半導体微粒子として酸化物を用いる場合、X基と A_nSi 基の特に好ましい組み合わせは、Br基と Cl_nSi または $(RO)_nSi$ である。尚、Rはアルキル基またはアリール基を意味し、炭素数1～6のアルキル基が好ましい。 Cl_nSi 及び $(RO)_nSi$ は酸化物半表面への反応性が高く容易に強固な化学吸着をするのに対し、酸化物半表面へのBr基の吸着性は殆どない。よって、フリーのBr基が残り、該Br基と反応置換し得る基を有する色素を用いることで、容易に色素を化学固定することができる。

【0037】一般式（1）で示される化合物および／または色素を、実際に堆積した半導体微粒子の表面（以下、単に「半導体電極」と呼ぶ場合がある）に担持させる手法としては、一般式（1）で示される化合物及び色素を適当な溶剤中に溶解または分散させ染色液を作製し、該染色液中に半導体電極を浸漬する手法；染色液を半導体電極に吹付ける手法；半導体電極上に染色液をスピンコート法、ブレードコート法等により塗布する手法、等を利用することができる。これらの中でも染色液中に半導体電極を浸漬する浸漬染色法は、量産性が高く、且つ染色液の無駄も少なく、特に好ましい。また、浸漬染色法は、染色液を加熱したり、超音波を発生させることで、吸着反応を加速することが可能であると云う利点をも有する。尚、未吸着の色素は後洗浄によって除去することが望ましい。吸着する色素は1種類でもよいし、数種混合して用いてもよい。用途が光再生型光電気化学電池である場合、光電変換の波長域をできるだけ、利用する光源の発光域に亘って広くすることが望ましく、色素を混合することで容易に波長域の拡大を図ることができる。但し、色素の組合せには好ましいものがあり、個々には増感効果を有するものでも、組合せを誤ると増感効果が著しく低減してしまうことがある。また、単純に共吸着させただけでは著しく増感効果が低減してしまう組み合わせでも、適当な順序で積層吸着させたり、適当な第3の吸着剤を共吸着させる、等の方策により増感効果の低減を抑制することができる場合がある。

【0038】また、色素同士の会合により増感効果が低減してしまう場合があり、この様な有害な相互作用を低減する目的で無色の化合物を共吸着させてもよい。この目的に有効な化合物としては、カルボキシル基を有するステロイド化合物（例えばコール酸）等が挙げられる。色素を吸着させた後に、未吸着サイトの封止等の目的で、アルコキシシラン化合物、クロロシラン化合物、アミン類、チオール類、等を用いて半導体電極を処理してもよい。これらの例としては、ヘキシルトリメトキシシラン、シクロヘキシルジメチルメトキシシラン、ベンジルトリクロロシラン、4-tert-ブチルフェニルジメチルクロロシラン、ビリジン、4-tert-ブチルビリジン、ポリビニルビリジン、 α -メルカプトデカン、等が挙げられる。これらが液体の場合はそのまま用いて

もよいし、有機溶媒に溶解して用いてもよい。

【0039】増感色素を担持させた半導体層（以下、「色素担持半導体層」と呼ぶ。）は、より多くの色素を担持することができるように表面積の大きいものが好ましい。このため多孔質層の表面積は、投影面積に対して10倍以上であることが好ましく、100倍以上であることがより好ましく、さらに500倍以上であることが好ましい。この上限に関しては、吸光の観点からは特に制限はないが、上述の様に表面積を上げる事は細孔を小さくすることに繋がるため、細孔中に電解質等を拡散させ用いる用途においては、通常5000倍程度が上限となる。また、色素担持半導体層の層厚が増大するほど比表面積は増加するため光の捕獲率は高くなるが、色素から注入された電荷の移動距離が増すため再結合によるロスも大きくなる。従って、色素担持半導体層には好ましい層厚が存在し、一般的には0.1～500 μ mで用いられる。光再生型光電気化学電池として用いる場合は1～100 μ mであることが好ましく、5～50 μ mであることがより好ましい。

【0040】本実施形態の製造方法による光半導体電極は、支持基板上に半導体層が形成され電極となるが、両者の接着性を改善させる等の目的で、支持基板と半導体層との間に別途中間層を設けたり、あるいは支持基板表面に電解酸化処理、化学処理、機械的粗面化処理、等の

任意の処理を施したりすることもできる。中間層としては、前記透明導電性膜と半導体層の格子不整合を緩和するもの；前記透明導電性膜及び半導体層の両者と密着性の高いもの；前記透明導電性膜から半導体層への、あるいは半導体層から透明導電性膜への望ましくない物質移動をブロックするもの；等が挙げられる。

【0041】本実施形態では、図2に示す成膜装置を用いたが、本発明はこれに限定されることはない。半導体微粒子と搬送ガスとが混合されたエアロゾルを支持基板上に吹き付けることができる成膜装置であればいかなる装置でも本発明を適用することができる。

【0042】

【実施例】以下、本発明を実施例にもとづき、さらに具体的に説明するが、本発明の光半導体電極、光電変換素子、及び光半導体電極の製造方法は、本実施例にのみ限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々変更を加え得ることは勿論である。なお、実施例1～7、及び比較例1、2、5の光電変換素子（光半導体電極）の断面形状は、図1の模式断面図に示す通りである。また、成膜は図2に示す成膜装置を使用した。表1に実施例1～7及び比較例1～5で作製した光電変換素子の出力特性をまとめて示した。

【0043】

【表1】

	製造条件				光電変換特性			
	予備処理 (分散液作製)に要した時間	成膜に要した時間	成膜時温度	使用基板	短絡電流 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)	フィルファクター	変換効率 (%)
実施例1	0時間	30分	350℃	NESAガラス	10	0.65	0.7	4.6
実施例2	0時間	30分	200℃	NESAガラス	10.5	0.65	0.6	4.1
実施例3	0時間	30分	室温	NESAガラス	8.5	0.65	0.6	3.3
実施例4	0時間	30分	室温	ITO付きPET	6.5	0.55	0.6	2.1
比較例1	5時間	13.5時間	450℃	NESAガラス	12	0.65	0.6	4.7
比較例2	5時間	14時間	200℃	NESAガラス	3	0.4	0.35	0.42
比較例3	5時間	13時間	室温	NESAガラス	膜強度不足のため電極形成できず			
比較例4	5時間	13.5時間	250℃	ITO付きPET	基板の熱変形のため素子形成できず			
実施例5	0時間	30分	350℃	NESAガラス	8	0.7	0.55	3.1
比較例5	5時間	14時間	200℃	ITO付きPET	1.5	0.4	0.3	0.18
実施例6	0時間	60分	450℃	NESAガラス	12.5	0.7	0.6	5.25
実施例7	0時間	5時間	450℃	NESAガラス	14	0.7	0.65	6.27

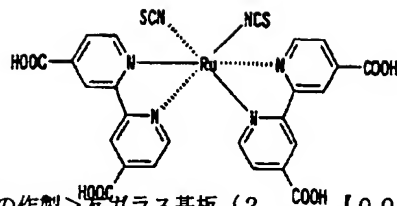
【0044】

（実施例1）
＜光半導体電極の作製＞金属酸化物微粒子として市販の酸化チタン超微粒子（TiO₂-05-1 真空冶金製アナターゼ 平均粒径30nm）10gを図2の混合室10に收容し、キャリアガス導入バルブ14を開状態とし、空気（キャリアガス、搬送ガス）を導入し真空ポンプ（真空排気系）22を稼働させて混合室10と成膜室11との差圧が1013hPa（1atm）となるように調整し、ノズル16から成膜室11内の基板ホルダ18に置かれた支持基板17へ酸化チタン超微粒子のエアロゾルを吹き付けた。ノズル16には開口部（噴射口）が5mm×0.3mmのスリット状のものをを用いた。支持基板17にはフッ素ドーパ酸化不導（透明導電性膜）付きガラス（表面抵抗：10 Ω /□、20mm×24mm

（実施例1）を用い、基板ホルダ18をX-Y方向に移動させ10mm×20mmの範囲に酸化チタン超微粒子の堆積膜を作製した。成膜に要した時間は3分であり、材料の仕込みから取り出しまで含めても30分であった。得られた膜の厚さは10 μ mであった。なお成膜中支持基板は350℃に保持した。得られた膜の結晶構造をX線回折により調べた結果、アナターゼ型の酸化チタンであることが確認された。得られた膜を、下記構造式（1）に示したRu錯体（増感色素）のエタノール溶液（濃度10⁻³mol/l）に浸漬し増感色素吸着処理を行い光半導体電極Aを得た。

【0045】

【化1】



構造式(1)

【0046】＜光電変換素子の作製＞ガラス基板（20mm×20mm）上に白金をrfスパッタリング法により500nmの厚さで堆積させた電極を対向電極として使用した。この対向電極と前記光半導体電極Aとを、堆積させた白金と半導体層とが対向するように重ね、この2枚の電極間に、直径10μmのスペーサー粒子を、2枚の電極の外縁部から5mmまでの領域に配置することによって、スペーサー粒子の直径分だけ2枚の電極を離間させた。続いて、2枚の電極間のスペーサー粒子が位置する領域に封止剤層を形成した。ただし、封止剤層は、一部分においては形成せず、未形成部分を、封止剤層及び2枚の電極に囲まれた内部空間と、外部とを連通させるための連通孔とした。この連通孔から、前記内部空間に電解質溶液を注入し、最後に連通孔に封止剤層を形成して連通孔を封止し光電変換素子を作製した。封止剤層としては、エポキシ樹脂を使用した。また、電解質溶液としては、エチレンカーボネートとアセトニトリルの混合溶液（体積比でそれぞれ4：1の割合）10ml中にテトラプロピルアンモニウムアイオダイド1.44gとヨウ素0.076gを溶解させたものを使用した。

【0047】＜光電変換特性の評価＞上記の光電変換素子の光半導体電極Aの支持基板側から、照度100mW/cm²の疑似太陽光（AM1.5）を照射し、短絡電流、開放電圧、フィルファクター、変換効率を測定した。測定結果を表1に示す。

【0048】（実施例2）

＜光半導体電極の作製＞混合室10と成膜室11との差圧を2026hPa（2atm）となるように調整したこと、及び成膜中の基板12の保持温度を200℃としたこと以外は実施例1と同一条件で膜を作製した。実施例1と同様に、成膜に要した時間は3分であり、材料の仕込みから取り出しまで含めても30分であった。また、得られた膜の膜厚、結晶構造のX線回折結果も実施例1と同じであった。そして、実施例1と同様に、得られた膜を、増感色素吸着処理を行い光半導体電極Bを得た。

【0049】＜光電変換素子の作製＞光半導体電極Bを用いたことを除き、実施例1と同様にして光電変換素子を作製した。

【0050】＜光電変換特性の評価＞上記の光電変換素子の光半導体電極Bの支持基板側から、照度100mW/cm²の疑似太陽光（AM1.5）を照射し、短絡電流、開放電圧、フィルファクター、変換効率を測定した。測定結果を表1に示した。

【0051】（実施例3）

＜光半導体電極の作製＞混合室10と成膜室11との差圧を4052hPa（4atm）となるように調整したこと、及び成膜中に支持基板17を特に加熱しなかったこと以外は実施例1と同一条件で膜を作製した。実施例1と同様に、成膜に要した時間は3分であり、材料の仕込みから取り出しまで含めても30分であった。また、得られた膜の膜厚、結晶構造のX線回折結果も実施例1と同じであった。そして、実施例1と同様に、得られた膜を、増感色素吸着処理を行い光半導体電極Cを得た。

【0052】＜光電変換素子の作製＞光半導体電極Cを用いたことを除き、実施例1と同様にして光電変換素子を作製した。

【0053】＜光電変換特性の評価＞上記の光電変換素子の光半導体電極Cの支持基板側から、照度100mW/cm²の疑似太陽光（AM1.5）を照射し、短絡電流、開放電圧、フィルファクター、変換効率を測定した。測定結果を表1に示した。

【0054】（実施例4）

＜光半導体電極の作製＞支持基板にフッ素ドーパ酸化すず付きガラスに代えてITOスパッタ膜（透明導電性膜）付きPETフィルム（表面抵抗200Ω/□）を用いた以外は実施例2と同様にして光半導体電極Dを作製した。

【0055】＜光電変換素子の作製＞光半導体電極Dを用いたことを除き、実施例1と同様にして光電変換素子を作製した。

【0056】＜光電変換特性の評価＞上記の光電変換素子の光半導体電極Dの支持基板側から、照度100mW/cm²の疑似太陽光（AM1.5）を照射し、短絡電流、開放電圧、フィルファクター、変換効率を測定した。測定結果を表1に示した。

【0057】（比較例1）

＜光半導体電極の作製＞市販の酸化チタン超微粒子（TiO₂-05-1 真空冶金製 アナターゼ 平均粒径30nm）15gを純水40g、N-メチルピロリドン10g、ポリエチレングリコール モノ4-オクチルフェニルエーテル（アルドリッチ製 C₈H₁₇C₆H₄（OC₂H₅CH₂）_nOH n≒10）をガラスビーズ20gとともにペイントシェーカーで5時間激しく振とうし、酸化チタン微粒子分散コロイドペーストを作製した。このペーストを使用しスキージ法により支持基板上に塗布したのち、室温で12時間風乾し、そののち450℃で30分加熱処理を施した。支持基板にはフッ素ドーパ酸化

すず付きガラス（表面抵抗： $10\Omega/\square$ $20\text{mm}\times 24\text{mm}\times 1\text{mm}$ ）を用いた。得られた膜の厚さは $10\mu\text{m}$ であった。得られた膜の結晶構造をX線回折により調べた結果、アナターゼ型の酸化チタンであることが確認された。得られた膜を、構造式（1）に示したRu錯体のエタノール溶液（濃度 10^{-3}mol/l ）に浸漬し増感色素吸着処理を行い光半導体電極Fを得た。

【0058】＜光電変換素子の作製＞光半導体電極Fを用いたことを除き、実施例1と同様にして光電変換素子を作製した。

【0059】＜光電変換特性の評価＞上記の光電変換素子の光半導体電極Fの支持基板側から、照度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の疑似太陽光（AM1.5）を照射し、短絡電流、開放電圧、フィルファクター、変換効率を測定した。測定結果を表1に示した。

【0060】（比較例2）比較例1で作製した酸化チタン微粒子分散コロイドペーストを使用し、スキージ法により支持基板上に塗布し、室温で12時間風乾し、そのうち 200°C で60分加熱処理を施した。支持基板にはフッ素ドーパ酸化すず付きガラス（表面抵抗 $10\Omega/\square$ $20\text{mm}\times 24\text{mm}\times 1\text{mm}$ ）を用いた。得られた膜の膜厚は $12\mu\text{m}$ であった。得られた膜を、構造式（1）に示したRu錯体のエタノール溶液（濃度 10^{-3}mol/l ）に浸漬し増感色素吸着処理を行い光半導体電極Gを得た。

【0061】＜光電変換素子の作製＞光半導体電極Gを用いたことを除き、実施例1と同様にして光電変換素子を作製した。

【0062】＜光電変換特性の評価＞上記の光電変換素子の光半導体電極Gの支持基板側から、照度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の疑似太陽光（AM1.5）を照射した。測定結果を表1に示した。

【0063】（比較例3）比較例1で作製した酸化チタン微粒子分散コロイドペーストを使用し、スキージ法により基板上に塗布し、室温で12時間風乾した。基板にはフッ素ドーパ酸化すず付きガラス（表面抵抗 $10\Omega/\square$ $20\text{mm}\times 24\text{mm}\times 1\text{mm}$ ）を用いた。得られた膜の厚さは $15\mu\text{m}$ であった。得られた膜は強度が不足しており容易に剥げ落ちてしまうものであり電極の作製は不可能であった。

【0064】（比較例4）

＜光半導体電極の作製＞比較例1で作製した酸化チタン微粒子分散コロイドペーストを使用し、スキージ法により支持基板上に塗布し、室温で12時間風乾し、そのうち 250°C で30分加熱処理を施した。基板にはITOスパッタ膜付きPETフィルム（表面抵抗： $200\Omega/\square$ ）を用いた。熱処理により膜が熱で著しく変形するため電極の作製は不可能であった。

【0065】（実施例5）

＜光半導体電極の作製＞半導体微粒子としてチタン酸ス

トロンチウム超微粒子（真空冶金製平均粒径 30nm ） 10g を図2の混合室10に収容し、ガス導入バルブ14を開状態とし、空気（キャリアガス、搬送ガス）を導入し真空ポンプ（真空排気系）22を稼働させて混合室10と成膜室11との差圧が 1013hPa （ 1atm ）になるように調整し、ノズル16から成膜室11内の基板ホルダ18に置かれた支持基板17へ酸化チタン超微粒子のエアロゾルを吹き付けた。ノズル16には開口部が $5\text{mm}\times 0.3\text{mm}$ のスリット状のものを用いた。支持基板にはフッ素ドーパ酸化すず（透明導電性・膜）付きガラス（表面抵抗： $10\Omega/\square$ $20\text{mm}\times 24\text{mm}\times 1\text{mm}$ ）を用い、基板ホルダ18をX-Y方向に移動させ $10\text{mm}\times 20\text{mm}$ の範囲に酸化チタン超微粒子の堆積膜を作製した。成膜に要した時間は3分であり、得られた膜の厚さは $10\mu\text{m}$ であった。なお成膜中支持基板は 350°C に保持した。得られた膜の結晶構造をX線回折により調べた結果、ペロブスカイト型であることが確認された。得られた膜を、構造式（1）に示したRu錯体のエタノール溶液（濃度 10^{-3}mol/l ）に浸漬し増感色素吸着処理を行い光半導体電極Eを得た。

【0066】＜光電変換素子の作製＞光半導体電極Eを用いたことを除き、実施例1と同様にして光電変換素子を作製した。

【0067】＜光電変換特性の評価＞上記の光電変換素子の光半導体電極Eの支持基板側から、照度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の疑似太陽光（AM1.5）を照射し、短絡電流、開放電圧、フィルファクター、変換効率を測定した。測定結果を表1に示した。

【0068】（比較例5）

＜光半導体電極の作製＞比較例1で作製した酸化チタン微粒子分散コロイドペーストを使用しスキージ法により支持基板上に塗布し、室温で12時間風乾し、そのうち 200°C で60分加熱処理を施した。支持基板にはITOスパッタ膜付きPETフィルム（表面抵抗： $200\Omega/\square$ ）を用いた。一枚の電極の成膜に要した時間は塗布から焼成までを含めて14時間を要した。得られた膜の厚さは $10\mu\text{m}$ であった。得られた膜の結晶構造をX線回折により調べた結果、アナターゼ型の酸化チタンであることが確認された。得られた膜を、構造式（1）に示したRu錯体のエタノール溶液（濃度 10^{-3}mol/l ）に浸漬し増感色素吸着処理を行い光半導体電極Hを得た。

【0069】＜光電変換素子の作製＞光半導体電極Hを用いたことを除き、実施例1と同様にして光電変換素子を作製した。

【0070】＜光電変換特性の評価＞上記の光電変換素子の光半導体電極Hの支持基板側から、照度 $100\text{mW}/\text{cm}^2$ の疑似太陽光（AM1.5）を照射し、短絡電流、開放電圧、フィルファクター、変換効率を測定し

た。測定結果を表1に示した。

【0071】(実施例6)

＜光半導体電極の作製＞実施例1における増感色素吸着処理の前に、450℃で30分間保持する熱処理を行ったこと以外は実施例1と同一条件で膜を作製し、光半導体電極Iを得た。

【0072】＜光電変換素子の作製＞光半導体電極Iを用いたことを除き、実施例1と同様にして光電変換素子を作製した。

【0073】＜光電変換特性の評価＞上記の光電変換素子の光半導体電極Iの支持基板側から、照度100mW/cm²の疑似太陽光(AM1.5)を照射し、短絡電流、開放電圧、フィルファクター、変換効率を測定した。測定結果を表1に示した。

【0074】(実施例7)

＜光半導体電極の作製＞実施例1における増感色素吸着処理の前に、得られた膜の上に0.1Mの四塩化チタン(TiCl₄)水溶液一滴を滴下し、密閉容器に入れて4時間放置したこと、及び、その後、450℃で30分間保持する熱処理を行ったこと以外は実施例1と同一条件で膜を作製し、光半導体電極Jを得た。

【0075】＜光電変換素子の作製＞光半導体電極Jを用いたことを除き、実施例1と同様にして光電変換素子を作製した。

【0076】＜光電変換特性の評価＞上記の光電変換素子の光半導体電極Jの支持基板側から、照度100mW/cm²の疑似太陽光(AM1.5)を照射し、短絡電流、開放電圧、フィルファクター、変換効率を測定した。測定結果を表1に示した。

【0077】

【発明の効果】本発明によれば、半導体層の不純物が極めて少なく、光電変換特性が安定な光半導体電極、光電変換素子を提供することができる。また、本発明によれば、そのような光半導体電極を短時間で簡便に効率よ

く、しかも常温で製造できる製造方法を提供することができる。これに伴い、従来の光電変換素子比べて、低コスト化という優れた効果を奏し得る。

【図面の簡単な説明】

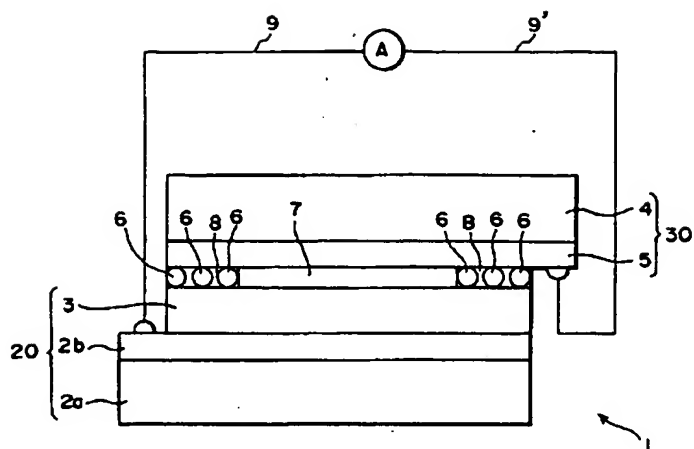
【図1】 本発明による光電変換素子の構成を模式的に示す断面図である。

【図2】 本発明の実施例1～7における成膜装置を示す模式図である。

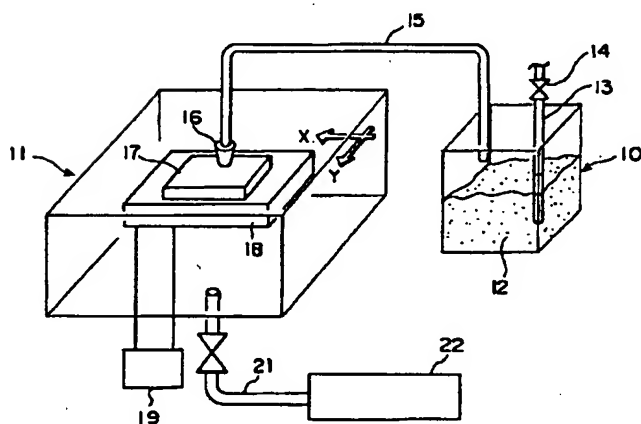
【符号の説明】

- 1 光電変換素子
- 2 支持基板
- 2a 透明基板
- 2b 透明導電性膜
- 3 半導体層
- 4 基板
- 5 導電性膜
- 6 スペーサー粒子
- 7 電解質溶液層
- 8 封止剤層
- 9 9' 導線
- 10 混合室
- 11 成膜室
- 12 原料微粒子(半導体粒子)
- 13 導入管
- 14 キャリアガス導入バルブ
- 15 搬送管
- 16 ノズル
- 17 支持基板
- 18 基板ホルダ
- 19 基板加熱用電源
- 20 光半導体電極
- 21 排気管
- 22 真空ポンプ(真空排気系)
- 30 対向電極

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 高田 北斗
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

(72)発明者 上坂 友純
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ
ックス株式会社内

Fターム(参考) 5F051 AA14 FA30
5H032 AA06 AS16 BB00 BB05 BB10
CC11 EE02 EE08 EE16